

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343572

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 3 C 16/40

H 0 1 F 41/28

識別記号

F I

C 2 3 C 16/40

H 0 1 F 41/28

審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-188044

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月29日

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田 5 丁目 1 番28号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川 1 丁目25番 7 号203室

(72) 発明者 奥原 弓恵

埼玉県坂戸市清水町46番40号208室

(72) 発明者 石井 理

埼玉県入間郡越生町大谷499

(54) 【発明の名称】 化学気相成長用ビスマスターシャリアルコキシド原料 溶液及びそれを用いたビスマス層状酸化物薄膜の製造 方法

(57) 【要約】

【課題】 ビスマス層状酸化物薄膜をCVD法で製造するために、保存安定性が高く、気化時にパーティクルの発生が少ないBi(OtBu)₃もしくはBi(OtAm)₃原料溶液を提供することである。さらにはBiに加え、ダブルアルコキシド(Sr_xBa_y)₁(Nb_pTa_q)₂(OR)₁₊₂(R=C₂H₅またはi-C₃H₇、x+y=1, p+q=1)を同一溶液中に含み長期間使用できる原料溶液を提供することである。

【解決手段】 溶媒として脂肪族飽和炭化水素C_nH_{2n+2}(n=5, 6, 7, 8)の少なくとも一つからなるものを使用する。n-ヘキサンにBi(OtAm)₃0.15mol/lとSrTa₂(OEt)₁₊₂0.05mol/lを溶かした溶液は微淡黄色、完全透明で1カ月保存でも全く変質は見られなかった。この溶液を用いて、0.2cc/minで気化室に送液し溶液フラッシュCVDを行い、平坦性のよいBi層状ペロブスカイト構造の膜Sr_{1-x}Bi_{2-4x}Ta_{2-6x}O₉を得た。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマスターシャリプトキシドまたはビスマスターシャリアミロキシドを脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6, 7, 8$) の少なくとも一つからなる溶媒に溶解してなることを特徴とする化学気相成長用原料溶液。

【請求項2】 ビスマスターシャリプトキシドまたはビスマスターシャリアミロキシドを溶媒に溶かした溶液を原料として、化学気相成長法でビスマス層状酸化物薄膜を製造する方法において、溶媒が脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6, 7, 8$) の少なくとも一つからなることを特徴とするビスマス層状酸化物薄膜の製造方法。

【請求項3】 ビスマスターシャリプトキシドもしくはビスマスターシャリアミロキシドを溶媒に溶かした溶液および $(S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 (O R)_{12}$ ($R=C_2 H_5$ または $i-C_3 H_7$ 、 $x+y=1$ 、 $p+q=1$) を溶媒に溶かした溶液を原料として、化学気相成長法で $B i_2 (S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 O_9$ ($x+y=1$ 、 $p+q=1$) のビスマス層状強誘電体薄膜を製造する方法において、いずれの溶媒も脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6, 7, 8$) の少なくとも一つからなる同種の溶媒であることを特徴とするビスマス層状強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項4】 気相成長法による $B i_2 (S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 O_9$ ($x+y=1$ 、 $p+q=1$) なるビスマス層状強誘電体薄膜の製造用原料において、一溶液中にビスマスターシャリプトキシドもしくはビスマスターシャリアミロキシドならびに $(S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 (O R)_{12}$ ($R=C_2 H_5$ または $i-C_3 H_7$ 、 $x+y=1$ 、 $p+q=1$) を含み、その溶媒が脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6, 7, 8$) の少なくとも一つからなることを特徴とする化学気相成長用原料溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ULSI用強誘電体や酸化物超電導体として利用されるビスマス層状酸化物薄膜を化学気相成長法（以下CVD法と略す）で製造するための原料溶液およびそれを用いたビスマス層状酸化物薄膜の製造方法に関する。さらに詳しくは原料溶液として用いるビスマスターシリアルコキシド溶液に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ビスマス層状酸化物薄膜が不揮発メモリーや超電導に使われ始めた。この薄膜をCVD法で形成するための原料としては、安定な化合物であるトリフェニルビスマスが多く検討されている。これに対して、本発明者等は、より低温で蒸発し成膜できるビスマスターシャリプトキシド（以下 $B i (O t B u)_3$ と表

す）もしくはビスマスターシャリアミロキシド（以下 $B i (O t A m)_3$ と表す）の利用を発明し特許出願した（特開平8-339716）。これらの化合物を用いる方法としては、そのまま昇華しCVD室に供給する方法（特開平8-339716）と、有機溶媒に溶解した溶液を送液し、減圧下の気化室で瞬時に気化させてCVD室に供給する方法がある（特開平9-301716）。後者の発明では、有機溶媒としてTHFが好ましいとされている。一般にTHFは溶解性が高く、熱分解で炭化しにくいことから、溶液を用いるCVDではほとんどの場合に用いられている。その利用に関しては、特開平4-89378で、 $B i$ 、 $S r$ 、 $C a$ 、 $C u$ 、 $P b$ 、 $T l$ 、 $B a$ のジピバロイルメタネートやアルコキシドをTHF溶液にして供給し、フラッシュ蒸発させCVD法で酸化物超電導体を製造する方法が開示された。その後、多元の酸化物薄膜の製造では、原料として難溶性の金属有機物も合わせて使用せざるを得ないこともあり、溶媒としてはほとんどの場合THFが用いられてきた。

【0003】 しかしながら、本発明者等は、 $B i (O t B u)_3$ もしくは $B i (O t A m)_3$ をTHFに溶かした溶液は、長期間の保存安定性がやや悪いこととCVD装置への供給気化室で分解しパーティクルが発生しやすいという欠点があることを見出した。

【0004】 さらに該溶液が保存安定性がやや悪いので、 $B i_2 (S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 O_9$ ($x+y=1$ 、 $p+q=1$) なるビスマス層状強誘電体薄膜の製造用原料として用いる場合には、もう一つの原料であるダブルアルコキシド $(S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 (O R)_{12}$ ($R=C_2 H_5$ または $i-C_3 H_7$ 、 $x+y=1$ 、 $p+q=1$) と同一溶液にして使用するのには問題があることがわかった。そのため一溶液中に多元素を同時に所定の比率で含みCVDできるという利点が十分発揮されない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、ビスマス層状酸化物薄膜をCVD法で製造するために、保存安定性が高く、気化時にパーティクルの発生が少ない $B i (O t B u)_3$ もしくは $B i (O t A m)_3$ 原料溶液を提供することである。より詳しくは該溶液の溶媒種を特定することである。さらにその原料溶液を用いて、ビスマス層状酸化物薄膜をCVD法で製造する方法を提供することである。さらには $B i (O t B u)_3$ もしくは $B i (O t A m)_3$ ならびにダブルアルコキシド $(S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 (O R)_{12}$ ($R=C_2 H_5$ または $i-C_3 H_7$ 、 $x+y=1$ 、 $p+q=1$) を同一溶液に含み長期間使用できる原料溶液を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、 $B i (O t B u)_3$ もしくは $B i (O t A m)_3$ を種々の溶媒に

溶かし、溶解度を測定し、長期間の保存安定性を調べ、該溶液を用いてCVD法でビスマス層状酸化物薄膜を作り、THF溶媒と比較し、その中で脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6, 7, 8$) の少なくとも一つからなる溶媒が特に良好であることを見出し一連の本発明を完成するに至った。

【0007】請求項1になる化学気相成長用原料溶液は、ビスマスターシャリプトキシドまたはビスマスターシャリアミロキシドを脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6, 7, 8$) の少なくとも一つからなる溶媒に溶解してなることを特徴とする。請求項2になるビスマス層状酸化物薄膜の製造方法は、ビスマスターシャリプトキシドまたはビスマスターシャリアミロキシドを溶媒に溶かした溶液を原料として、化学気相成長法でビスマス層状酸化物薄膜を製造する方法において、溶媒が脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6, 7, 8$) の少なくとも一つからなることを特徴とする。請求項3になるビスマス層状強誘電体薄膜の製造方法は、ビスマスターシャリプトキシドもしくはビスマスターシャリアミロキシドを溶媒に溶かした溶液および

$$(S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 (O R)_{1+2}$$

$$(R=C_2 H_5 \text{ または } i-C_3 H_7, x+y=1, p+q=1)$$

を溶媒に溶かした溶液を原料として、化学気相成長法で $B i_2 (S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 O_9$ ($x+y=1, p+q=1$) のビスマス層状強誘電体薄膜を製造する方法において、いずれの溶媒も脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6, 7, 8$) の少なくとも一つからなる同種の溶媒であることを特徴とする。請求項4になる化学気相成長用原料溶液は、気相成長法による $B i_2 (S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 O_9$ ($x+y=1, p+q=1$) なるビスマス層状強誘電体薄膜の製造用原料において、一溶液中にビスマスターシャリプトキシドもしくはビスマスターシャリアミロキシドならびに $(S r_x B a_y)_1 (N b_p T a_q)_2 (O R)_{1+2}$ ($R=C_2 H_5$ または $i-C_3 H_7, x+y=1, p+q=1$) を含み、その溶媒が脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6,$

11の溶媒への溶解量(20℃)

	THF	ヘキサン	母アルコール
$B i (O t B u)_3$	>690g	170g	固体
$B i (O t A m)_3$	>960g	200g	200g

【0010】この結果、THFは1mol/l溶液と非常によく溶かすが、ヘキサンも0.35mol/l溶液と溶かすことがわかった。

【0011】トルエンなどの芳香族炭化水素は、THFと同様 $B i (O t B u)_3$ および $B i (O t A m)_3$ を

7, 8) の少なくとも一つからなることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の特徴は、 $B i (O t B u)_3$ もしくは $B i (O t A m)_3$ の溶媒として、脂肪族飽和炭化水素 $C_n H_{2n+2}$ ($n=5, 6, 7, 8$) の少なくとも一つからなる溶媒を使うことである。 $B i (O t B u)_3$ および $B i (O t A m)_3$ の種々の溶媒に対する溶解性に関する文献としては以下のものがある。W. J. Evans, J. H. Hain and J. W. Ziller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1628 (1989) には $B i (O t B u)_3$ を THF 溶媒中で合成し、溶媒留去後、ヘキサンで抽出したとある。M. C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf and J. C. Daran, Polyhedron vol. 10, 437 (1991) には、 $B i (O t B u)_3$ は脂肪族炭化水素には僅かに溶け、芳香族炭化水素、ジクロロメタンやTHFにはより溶けるとある。J. C. Stark, D. J. Sandman, M. Levinson and P. G. Rossini, Mat. Res. Bull. vol. 26, 623 (1991) には、 $B i (O t B u)_3$ を合成し、ターシャリーブタノールから再結晶したとある。M. A. Matchett, M. Y. Ching and W. E. Buhro, Inorg. Chem. vol. 29, 360 (1990) には、 $B i (O t A m)_3$ は普通の有機溶媒によく溶けるとある。以上の文献から、 $B i (O t B u)_3$ および $B i (O t A m)_3$ はTHFや芳香族炭化水素によく溶け、ヘキサンや母アルコールにもある程度溶けることが推察されるが、溶液フラッシュCVD原料として通常使える0.1mol/l溶液程度以上の溶解度があるかは不明なので、本発明者等はそれらの溶解度を測定した。その測定結果を表1に示す。

【0009】

【表1】

よく溶かし、保存安定性も良かったが、CVDで炭化しやすい欠点を有しているため、溶液フラッシュCVD原料としては好ましくない。母アルコールであるターシャリーブタノールやターシャリアミルアルコール溶媒は、ビスマス層状酸化物薄膜をCVD法でつくるために

好都合な原料であるダブルアルコキシド ($Sr_x Ba_y$)₁ ($Nb_p Ta_q$)₂ (OR)₁₂ ($R=C_2H_5$ または $i-C_3H_7$ 、 $x+y=1$ 、 $p+q=1$) を溶かしにくく、また一部アルコール交換がおこるので、溶液フラッシュCVD原料の溶媒としては好ましくない。

【0012】そこでこれらの欠点を有さず、保存安定性が高く、蒸発時のパーティクル発生が少ない溶媒としてヘキサンを候補にして、THFと比較した。その結果実施例1と比較例1に示すように、ヘキサンがTHFに比べて非常に優れることを見出した。すなわち、Bi (OtBu)₃ もしくは Bi (OtAm)₃ のヘキサン溶液は、保存安定性に優れ、蒸発時のパーティクル発生が少なく、溶質との反応がないことがわかった。

【0013】Bi (OtBu)₃ もしくは Bi (OtAm)₃ のTHF溶液の保存安定性が悪く、蒸発時にパーティクルが発生しやすいという現象は、この溶媒中でBi (OtBu)₃ もしくは Bi (OtAm)₃ の酸化、熱分解あるいは加水分解が起こりやすいということである。この原因としては、

(1) THFは、精製しても溶存酸素や溶存水分の水準が通常の炭化水素より高くなりやすい

(2) THFは、グートマンのドナー数が20.0と大きく、THFの酸素原子がBiに配位して、Bi-ORの結合を弱め切れやすくしている

などが考えられるが、明確には解明されていない。

(ドナー数については、V. グートマン著「ドナーとアクセプター」(1983、学会出版センター)に説明され、11の溶媒への溶解量(20℃)

	THF	ヘキサン	トルエン	母アルコール
$SrTa_2(OEt)_{12}$	1260g	780g	3540g	1960g
$SrTa_2(OiPr)_{12}$	590g	430g	400g	30g
$SrNb_2(OEt)_{12}$	1500g	780g	2100g	2070g
$SrNb_2(OiPr)_{12}$	400g	520g	550g	30g

【0016】この結果より、THFやトルエンはダブルアルコキシドをよく溶解するが、ヘキサンもかなり溶かすことがわかった。そのヘキサン溶液のモル濃度は、 $SrTa_2(OEt)_{12}$: 0.53mol/l 溶液、 $SrTa_2(OiPr)_{12}$: 0.28mol/l 溶液、 $SrNb_2(OEt)_{12}$: 0.60mol/l 溶液、 $SrNb_2(OiPr)_{12}$: 0.36mol/l 溶液でいずれも0.1mol/l 溶液よりかなり大きい。よって、溶液フラッシュCVDの原料溶液の溶媒として、ヘキサンは十分な溶解度を有することがわかった。上記ダブルアルコキシドのTHF溶液およびヘキサン溶液は、保存安定性は良好でパーティクルの発生が少ないことがわかった。よって、Bi (OtBu)₃ もしくは Bi (OtAm)₃ のヘキサン溶液とダブルアルコキシド

れている)

これに対して、ヘキサンは酸素や水分を溶かしにくく、そのドナー数は0付近と予想され(ちなみにベンゼンのドナー数は0.1)、Biとの作用はないと考えられる。

【0014】さらにヘキサンは、ビスマス層状酸化物薄膜をCVD法でつくるために好都合な原料であるダブルアルコキシド ($Sr_x Ba_y$)₁ ($Nb_p Ta_q$)₂ (OR)₁₂ ($R=C_2H_5$ または $i-C_3H_7$ 、 $x+y=1$ 、 $p+q=1$) の溶液の溶媒としても優れていることがわかった。これらのダブルアルコキシドの溶解度に関する文献としては、S. Govil, P. N. Kapoor and R. C. Mehrotra, J. Inorg. nucl. Chem. vol. 38, 172 (1976) があり、 $SrTa_2(OiPr)_{12}$ や $SrNb_2(OiPr)_{12}$ がイソプロパノールとベンゼンに5~6%、 $BaTa_2(OiPr)_{12}$ や $BaNb_2(OiPr)_{12}$ が1~2%溶けると記されている。また、R. C. Mehrotra, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. vol. 26, 269 (1983) では、これらのダブルエトキシドもエタノールやベンゼンに溶けることが記されている。しかしTHFやヘキサンに対しては調べられていないので、本発明者等はそれらの溶解度を測定した。その結果を表2に示す。

【0015】

【表2】

i (OtAm)₃ のヘキサン溶液とダブルアルコキシド溶液を併用する場合は同じ溶媒であるヘキサンを使用することが好ましい。

【0017】さらにBi層状酸化物薄膜をBi (OtBu)₃ もしくは Bi (OtAm)₃ ならびにダブルアルコキシド ($Sr_x Ba_y$)₁ ($Nb_p Ta_q$)₂ (OR)₁₂ ($R=C_2H_5$ または $i-C_3H_7$ 、 $x+y=1$ 、 $p+q=1$) を所定の濃度、比率で含んだ一溶液を原料として、溶液フラッシュCVD法で作れば、制御性が向上し、装置も簡単になるので好ましい。そこで、その溶媒としてヘキサンを用い、Bi (OtAm)₃ ならびにダブルアルコキシドを溶かした溶液を作成した。実施例3に記載するように、混合による溶質間および溶

質と溶媒間の相互作用は認められず、保存安定性もよく、気化室でパーティクルの発生も少なく蒸発し、CVDで目的のBi層状酸化物薄膜を形成できた。このことは多元素の薄膜形成に非常に有効となり工業的価値は大きい。

【0018】本発明で用いるビスマスターシャリアルコキシドは、Bi(OtBu)₃もしくはBi(OtAm)₃である。これらの化合物は、単量体で蒸気圧が高いのでCVD法に用いることができる。しかし、ビスマステキシドBi(OC₂H₅)₃やビスマスイソプロポキシドBi(OiC₃H₇)₃は会合して多量体となっており、蒸気圧が低く、ヘキサンに1g/l程度しか溶けないので使用できない。

【0019】本発明のBi(OtBu)₃もしくはBi(OtAm)₃の溶液の溶媒は、脂肪族飽和炭化水素C_nH_{2n+2} (n=5, 6, 7, 8)の少なくとも一つからなる。n=5, 6, 7, 8のアルカンは、沸点が30~125℃の範囲にあり、原料溶液の調合、送液、気化の工程が容易に実施できるので好ましい。しかし、n≤4のアルカンは、沸点が低すぎて、調液、送液しにくいので好ましくない。また、n≥9のアルカンは、沸点が高く、気化時に負担となるので好ましくない。n=5, 6, 7, 8のアルカンであれば直鎖でも分岐でもよいが、一般に直鎖アルカンが容易に精製品を入手できる。たとえば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンである。これらの溶媒はモレキュラーシーブス4Aやナトリウム片で脱水を十分にし、蒸留または減圧で脱酸素したのち使用する。Bi(OtBu)₃もしくはBi(OtAm)₃の溶液とするには、アルゴンなどの不活性雰囲気下に室温で溶解すればよい。溶液の保存は冷暗所が好ましい。

【0020】本発明は、化学気相成長法で、Bi₂(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂O₉ (x+y=1, p+q=1)のビスマス層状強誘電体薄膜を製造するために、Bi(OtBu)₃もしくはBi(OtAm)₃の溶液および(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂(OR)₁₂ (R=C₂H₅またはi-C₃H₇, x+y=1, p+q=1)の溶液を使用し、いずれの溶媒も脂肪族飽和炭化水素C_nH_{2n+2} (n=5, 6, 7, 8)の少なくとも一つからなる同種の溶媒であることを特徴とする。(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂(OR)₁₂ (R=C₂H₅またはi-C₃H₇, x+y=1, p+q=1)としては、SrTa₂(OEt)₁₂、SrNb₂(OEt)₁₂、BaTa₂(OEt)₁₂、BaNb₂(OEt)₁₂、SrTa₂(OiPr)₁₂、SrNb₂(OiPr)₁₂、BaTa₂(OiPr)₁₂、BaNb₂(OiPr)₁₂などである。これらのダブルアルコキシドの一化合物、あるいは必要に応じて二化合物以上を用いる。Ba系は溶解度がSr系より低いので溶液濃度は低くする。

【0021】本発明は、気相成長法によるBi₂(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂O₉ (x+y=1, p+q=1)なるビスマス層状強誘電体薄膜の製造用原料において、一溶液中に、Bi(OtBu)₃もしくはBi(OtAm)₃ならびに(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂(OR)₁₂ (R=C₂H₅またはi-C₃H₇, x+y=1, p+q=1)を含み、その溶媒が脂肪族飽和炭化水素C_nH_{2n+2} (n=5, 6, 7, 8)の少なくとも一つからなることを特徴とする。本溶液の作り方は、溶媒に最初からBi(OtBu)₃もしくはBi(OtAm)₃ならびに(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂(OR)₁₂ (R=C₂H₅またはi-C₃H₇, x+y=1, p+q=1)を溶かしてもよいし、Bi(OtBu)₃もしくはBi(OtAm)₃溶液と(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂(OR)₁₂ (R=C₂H₅またはi-C₃H₇, x+y=1, p+q=1)溶液を別々につくり、それを合わせてもよい。通常の各元素の溶液濃度としては、Bi:0.05~0.3mol/l、(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂:0.05~0.1mol/lが用いられる。液中のBi/(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂の比率は実際にCVDをして形成した膜の組成を分析し、その結果をフィードバックして決定する。目的の膜組成やCVD条件によって最適値は少し異なる。一般にはBi/(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂=2~4である。

【0022】本発明の一溶液あるいは二溶液を原料としてCVD法でBi層状強誘電体薄膜を形成する方法は、原料溶液を1~10Torr、180~250℃の気化室で気化しCVD室に送り、300~600℃の基板上に1~10Torr、酸性ガスと共存させて/またはさせないで、熱分解堆積し、次いでO₂、N₂Oなどの酸化性ガス雰囲気中で600~800℃でアニールする方法である。本発明の溶液は熱CVD法の他に、プラズマCVD法、レーザーCVD法などにも適用できる。

【0023】

【実施例1】モレキュラーシーブス4Aで脱水し、減圧で脱酸素したn-ヘキサンにBi(OtAm)₃を室温で溶かし、0.2mol/l溶液を作成した。わずかに淡黄色の透明液で沈殿物は全くなかった。気相部をアルゴン雰囲気中で密閉のち遮光し、15~25℃の室温に保存した。経過日数につれ液性状の変化を観察した。その結果を表3に示す。表から明かなように、2カ月経過しても沈殿物や浮遊物の生成は全く見られず、色の変化もなかった。Bi₂O₃膜をCVD法で作るべく、保存1カ月経過した溶液を0.1cc/minで220℃の気化室に送り気化させた。のべ25時間経過後、気化室を解体し付着している粉末固形物を調べた。同一条件下のTHF溶液の場合(比較例1)の粉末固形物量を1と

すると、1/10以下と非常に少量であった。

【0024】

【比較例1】THFの脱水、脱酸素および脱酸化防止剤を十分行うため、モレキュラーシーブス4Aで乾燥後、ナトリウム片で脱水し、アルゴン雰囲気下で蒸留し、約2/3の主留を得た。このTHFに、実施例1と同じようにしてBi(OtAm)₃を室温で溶かし、0.2mol/l溶液を作成した。淡黄色でほぼ透明で、すこし蛍光を発する溶液であるが沈澱物はなかった。その後の経過を表3に示す。1カ月後には淡茶褐色に変色し、2

保存安定性試験

カ月後には微粒子の沈澱が容器底部にたまった。3カ月後にはさらに着色が強まり、沈澱物も増した。Bi₂O₃膜をCVD法で作るべく、保存1カ月経過した溶液を用い、実施例1と同じ操作をして、気化室の粉末固形物量を調べたところ、実施例1に比して10倍以上と多かった。実施例1と比較例1の溶液の保存安定性試験の結果を表3に示す。

【0025】

【表3】

	実施例1	比較例1
溶媒	n-ヘキサン	THF
溶液調合直後	微淡黄色完全透明 沈澱物なし	淡黄色ほぼ透明 沈澱物なし
1カ月後	微淡黄色完全透明 沈澱物なし	淡茶褐色ほぼ透明 沈澱物なし
2カ月後	微淡黄色完全透明 沈澱物なし	淡茶褐色ほぼ透明 茶褐色の沈澱物が微量あり
3カ月後	微淡黄色完全透明 沈澱物なし	淡茶褐色ほぼ透明 茶褐色の沈澱物が増した

【0026】

【実施例2】調合後1カ月経過したBi(OtAm)₃のn-ヘキサン溶液(濃度0.1mol/l)を0.3cc/minで混合気化室に送液し、SrTa₂(OEt)₁₂のn-ヘキサン溶液(濃度0.1mol/l)を0.1cc/minで混合気化室に送液した。10Torr、230℃の気化室でアルゴンキャリアガス共存下で気化させ、5TorrのCVD室に送り、別口からO₂/Ar=1/10のガスをCVD室に送り、350℃のPt/SiO₂/Si基板上に熱分解堆積させた。次いで、O₂/Ar=2/10の雰囲気中で750℃、20分のアニールを行った。この膜のXRDよりBi層状ペロブスカイト構造のSrBi₂Ta₂O₉であった。膜を溶かしてICP-MS分析したところ、その組成はSr_{1.0}Bi_{2.3}Ta_{2.0}O₉であった。

【0027】

【実施例3】脱水、脱酸素したn-ヘキサンにBi(OtAm)₃とSrTa₂(OEt)₁₂を溶かし、一溶液にBi:0.15mol/l、SrTa₂:0.05mol/lの濃度で含む溶液を作成した。この溶液は微

淡黄色、完全透明で沈澱物のない溶液であった。気相部をアルゴンガスで密封し冷暗所に1カ月保存したが、全く変質、変色は見られなかった。この1カ月経過した溶液を用いて、0.2cc/minで気化室に送液した他は、実施例2と同様な条件でCVDを行い、平坦性のよいBi層状ペロブスカイト構造の膜を得た。組成分析の結果、Sr_{1.0}Bi_{2.4}Ta_{2.0}O₉であった。気化室でのパーティクルの発生も微量であった。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、Bi(OtBu)₃およびBi(OtAm)₃溶液の保存安定性がよくなり、3カ月以上の保存安定性を持つ。また、気化室でのパーティクルの発生が非常に少なくなり、量産用原料溶液として使用可能となる。さらにダブルアルコキシド(Sr_xBay)₁(Nb_pTaq)₂(OR)₁₂(R=C₂H₅またはi-C₃H₇、x+y=1, p+q=1)溶液と同じ溶媒種にできる。さらに一溶液中にBi層状酸化物のすべての元素を所定比で含むのでCVDで形成する膜の組成制御が容易になり、しかも溶液の保存安定性がよいのでBi層状強誘電体薄膜の量産に役立つ。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-343572

(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

C23C 16/40

H01F 41/28

(21)Application number : 10-188044

(71)Applicant : KOJUNDO CHEM LAB CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.1998

(72)Inventor : KADOKURA HIDEKIMI
OKUHARA YUMIE
ISHII OSAMU**(54) BISMUTH TERTIARY ALKOXIDE RAW MATERIAL SOLUTION FOR CHEMICAL VAPOR GROWTH AND PRODUCTION OF BISMUTH LAMELLAR OXIDE THIN FILM USING THE SOLUTION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a raw material soln. with the generation of particles reduced when vaporized by dissolving bismuth tertiary butoxide or bismuth tertiary amyloxyde in a solvent consisting of at least one among the aliphatic hydrocarbons of specified composition.

SOLUTION: A solvent consisting of the hydrocarbons shown by C_nH_{2n+2} ($n=5, 6, 7$ or 8) is used to obtain the $Bi(OtBu)_3$ or $Bi(OtAm)_3$ raw material soln. Meanwhile, a raw material soln. contg. $Bi(OtBu)_3$ or $Bi(OtAm)_3$ and a double alkoxide $(Sr_xBay)_1(NbpTaq)_2(OR)_{12}$ ($R=C_2H_5$ or $i-C_3H_7$, $x+y=1$ and $p+q=1$) in the same soln. and usable for a long period is obtained. The preservation stability of the $Bi(OtBu)_3$ and $Bi(OtAm)_3$ solns. is improved. Further, since all the elements of a Bi lamellar oxide are contained in one soln. in a specified ratio, the control of the structure formed by CVD is facilitated, and the soln. is useful for the production of a Bi lamellar ferroelectric thin film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)